

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДУЛЯЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS ФОТОХРОМНЫМИ
ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ДИАРИЛЭТЕНОВ© 2019 г. В. А. Барачевский^{1,5,*}, О. И. Кобелева¹, О. В. Венидиктова¹, А. О. Айт¹, Г. Т. Василюк²,
С. А. Маскевич³, М. М. Краюшкин⁴¹ Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Гродненский государственный университет, Гродно, Беларусь³ Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь⁴ Институт органической химии РАН, Москва, Россия⁵ Межведомственный центр аналитических исследований РАН, Москва, Россия

* E-mail: barva@photonics.ru

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

После доработки 15.05.2018 г.

Принята к публикации 24.07.2018 г.

Проведено спектральное исследование взаимодействия между молекулами фотохромных соединений из класса диарилэтеннов и квантовыми точками CdSe/ZnS в зависимости от структуры и природы функциональных заместителей фотохромов. Показано, что как при химическом, так и физическом взаимодействии наблюдается фотоиндуцированная модуляция излучения квантовых точек в результате фотохромных превращений диарилэтеннов, обусловленная индуктивным переносом энергии возбуждения от квантовых точек к циклическому изомеру диарилэтеннов.

DOI: 10.1134/S0023476119050059

ВВЕДЕНИЕ

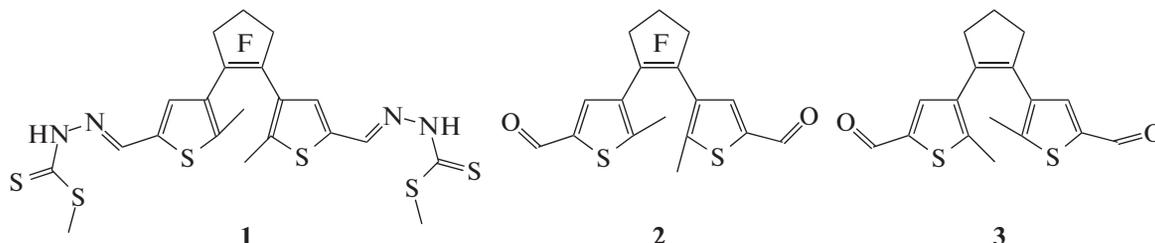
В связи с разработкой обратимых молекулярных фотопереклюателей значительное внимание уделяется исследованию свойств фотохромных систем и фотоиндуцированной флуоресценции органических и неорганических соединений с использованием фотохромных веществ и индуктивного (ферстеровского флуоресцентного резонансного) переноса энергии [1–5]. В качестве флуорофоров используют квантовые точки (КТ), в частности полупроводниковые наночастицы CdSe/ZnS [6–17]. Они обладают важными свойствами: широкой спектральной областью возбуждения флуоресценции, узкой полосой флуоресценции, высокой яркостью свечения и фотостабильностью.

В развитие ранее выполненных исследований фотоиндуцированной модуляции флуоресценции

органического (феналенон) и неорганического (КТ CdSe/ZnS) флуорофоров [18] в настоящей работе представлены результаты исследования зависимости фотоиндуцированной флуоресценции КТ от структуры фотохромных диарилэтеннов (ДАЭ) и агрегатного состояния фотохромной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотохромных соединений использовали ДАЭ: 2,2'-(перфторциклопент-1-ен-1,2-диил)-бис-(5-метилтиофен-4,2-диил)-бис-(метан-1-ил-иллиден)-бис-(N-о-толилфенилгидразинкарботиоамид) (1), 2,2'-(перфторциклопент-1-ен-1,2-диил)-бис-(5'-метилтиофенил-4')-оксиметил (2) и 2,2'-(циклопент-1-ен-1,2-диил)-бис-(5-метилтиофен-4,2-диил)-бис-формил (3), синтез которых описан в [19, 20].



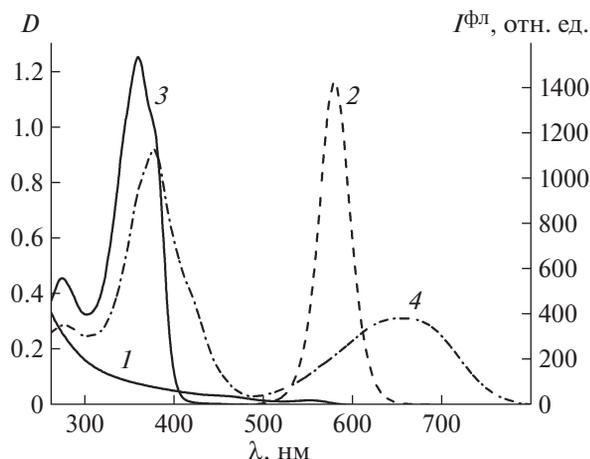


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и излучения (2) квантовых точек CdSe/ZnS, а также спектры поглощения соединения **1** в хлороформе до (3) и после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (4).

Выбор соединений обусловлен тем, что согласно результатам исследований [21] соединение **1** в отличие от соединения **2** вступает в химическое взаимодействие с наночастицами Ag, проявляющееся в изменении спектров поглощения фотоиндуцированного циклического изомера ДАЭ. Перциклопентановый аналог соединения **2** – ДАЭ **3** – был выбран исходя из того, что он в отличие от перфторциклопентанового производного характеризуется гипсохромно сдвинутой полосой поглощения циклического изомера [22].

КТ CdSe/ZnS синтезированы в Белорусском государственном университете М.В. Артемьевым согласно адаптированному протоколу [23] и не подвергались дополнительной обработке. В качестве растворителя применяли хлороформ фирмы Aldrich.

Растворы фотохромного соединения ($C = 2 \times 10^{-4}$ М) и КТ ($C = 3$ мг/мл) получали путем растворения веществ в хлороформе и последующей обработки в ультразвуковой ванне при 25°C до полного растворения компонентов и получения прозрачных растворов.

Для приготовления полимерных пленок в качестве полимерного связующего использовался полиметилметакрилат (ПММА). Методика получения полимерных пленок заключалась в первоначальном приготовлении раствора фотохромного соединения с КТ в хлороформе и последующем перемешивании с помощью ультразвуковой ванны. В раствор добавляли полимерное связующее. Приготовленную композицию наносили на стеклянные подложки методом центрифугирования. Полученные полимерные слои высушивали при температуре 50°C в течение 0.5 ч.

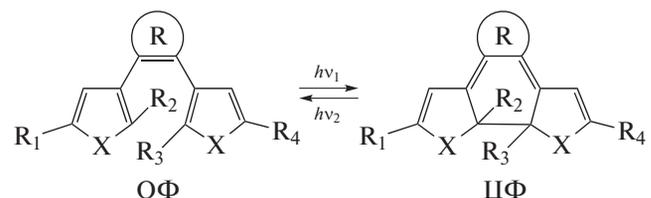
Твердофазные пленки готовили методом полива концентрированного раствора фотохромного соединения ($C = 1 \times 10^{-3}$ М) с КТ ($C = 3$ мг/мл) в хлороформе на кварцевое стекло и последующего испарения растворителя. Предварительно растворы перемешивали с помощью ультразвуковой ванны.

Спектрофотометрические измерения (фото стационарные спектры) исследуемых соединений в растворе, фотохромных полимерных и твердофазных пленок проводили с использованием спектрофотометра Cary 50 bio (Varian). Для получения спектров флуоресценции использовали спектрофлуориметр Cary Eclipse (Varian). Спектральные измерения проводили в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Облучение осуществляли фильтрованным и нефилтрованным светом ксеноновой лампы L82253, комплектуемой осветителем LC-4 (Hamamatsu, Япония). Для фотоокрашивания применяли светофильтр УФС-1, а для фотообесцвечивания – светофильтр ЖС-16. Плотность мощности облучения через указанные светофильтры составляла 12 и 190 мВт/см² соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно [24], что фотохромизм ДАЭ состоит в обратимой валентной изомеризации, т.е. в фотоиндуцированном переходе из открытой формы (ОФ) в циклическую форму (ЦФ).



Этот переход сопровождается обратимым фотоиндуцированным изменением спектров поглощения и, следовательно, окраски растворов под действием света, поглощаемого соответствующими изомерами.

На рис. 1 представлены спектр поглощения (кривая 1) и излучения (кривая 2) наночастиц CdSe/ZnS, а также фотоиндуцированные изменения спектров поглощения функционализированного ДАЭ **1** в хлороформе (кривые 3 и 4). Из рисунка видно, что фотоиндуцированной циклической форме соответствует полоса поглощения в спектральной области 520–750 нм. В этой же области наблюдается флуоресценция КТ CdSe/ZnS, что обуславливает индуктивно-резонансный перенос энергии возбуждения от КТ к циклическому изомеру ДАЭ после их введения в раствор.

Как и в случае взаимодействия с наночастицами Ag [25], функционализированный ДАЭ **1** проявляет в растворе химическое взаимодействие с

Таблица 1. Спектральные характеристики ДАЭ **1** в различных агрегатных состояниях в отсутствие и в присутствии КТ CdSe/ZnS

Система	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{КТ}}^{\text{фл.макс}}$, нм
ДАЭ 1 в хлороформе	356	649	
ДАЭ 1 в хлороформе с КТ	357	657	577 (577)*
ПММА пленка с ДАЭ 1	355	656	
ПММА пленка с ДАЭ 1 и КТ	350	665	585 (575)*
Твердофазная пленка с ДАЭ 1	360	690	
Твердофазная пленка с ДАЭ 1 и КТ	358	683	584 (576)*

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$, $\lambda_B^{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{КТ}}^{\text{фл.макс}}$ – максимумы полос поглощения, соответствующие ОФ, ЦФ, и полосы флуоресценции КТ соответственно.

* скобках указан максимум полосы флуоресценции после УФ-облучения.

наночастицами CdSe/ZnS, о чем свидетельствует наблюдаемый батохромный сдвиг полосы поглощения, соответствующей циклической форме (табл. 1).

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что в процессе фотохромных превращений наблюдается модуляция флуоресценции КТ, возникающей при индуктивно-резонансном переносе энергии возбуждения от КТ к молекулам фотоиндуцированной циклической формы ДАЭ. Возбуждение флуоресценции КТ осуществляется вне области спектрального перекрытия полос поглощения циклического изомера ДАЭ и излучения КТ (436 нм), что обеспечивает неdestructивное считывание флуоресцентного сигнала.

Подобный гипсохромный сдвиг полосы поглощения циклического изомера ДАЭ **1** и фото-

индуцированная модуляция интенсивности флуоресценции наблюдаются для аналогичной системы в пленке ПММА (рис. 3, табл. 1). Изменение положения максимума полосы флуоресценции, наблюдаемое до облучения пленок УФ-светом, незначительно. После УФ-облучения положения полос флуоресценции соединений в хлороформе и пленки ПММА практически совпадают.

Твердофазная пленка, полученная из раствора соединения **1** и КТ CdSe/ZnS, более эффективно проявляет модуляцию интенсивности флуоресценции (рис. 4). Однако вместо батохромного сдвига полосы поглощения циклического изомера ДАЭ наблюдается гипсохромный сдвиг (табл. 1).

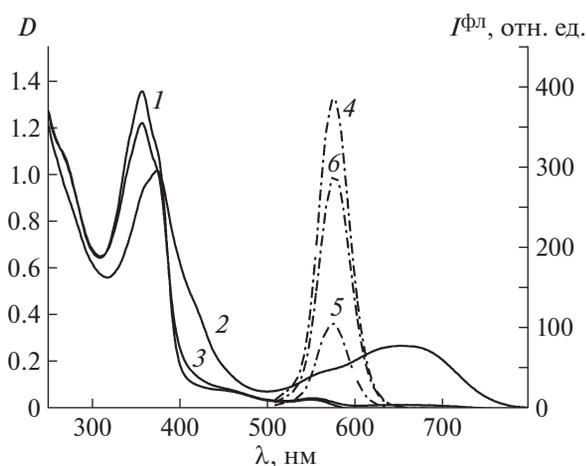


Рис. 2. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) при возбуждении светом с длиной волны 500 нм ДАЭ **1** с КТ CdSe/ZnS в хлороформе до (1, 4), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 5), затем видимым светом через светофильтр ЖС-16 (3, 6).

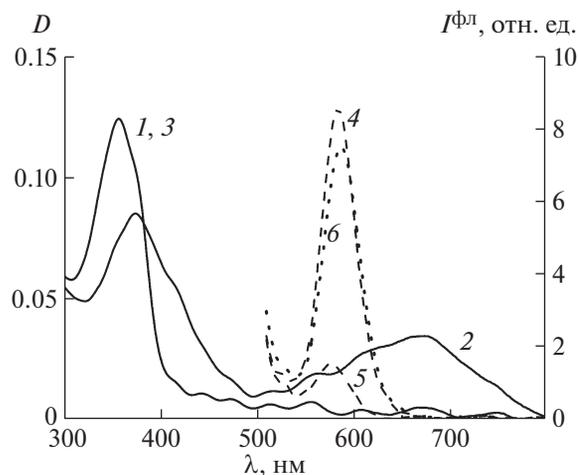


Рис. 3. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) при возбуждении светом с длиной волны 463 нм пленки ПММА, содержащей наночастицы КТ CdSe/ZnS и ДАЭ **1**, до (1, 4), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 5), затем видимым светом через светофильтр ЖС-16 (3, 6).

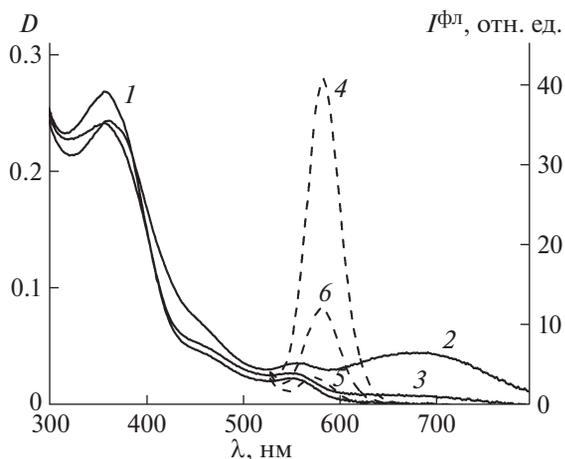


Рис. 4. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) при возбуждении светом с длиной волны 500 нм твердофазной пленки на основе ДАЭ 1 и КТ CdSe/ZnS до (1, 4), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 5), затем видимым светом через светофильтр ЖС-16 (3, 6).

Сравнительный анализ спектральных данных показывает, что, в отличие от открытой формы молекул ДАЭ 1, при переходе от раствора к полимерной, а затем к твердофазной пленке полосы поглощения циклического изомера испытывают батохромное смещение, достигающее в случае твердофазной пленки 40 нм (табл. 1). Это можно объяснить геометрическими различиями циклических форм молекул ДАЭ в различных агрегатных состояниях. Вероятно, в полимерных и твердофазных слоях они становятся более плоскими.

Обращает на себя внимание батохромное смещение максимума полосы флуоресценции КТ в полимерной и твердофазной пленках относительно максимума, наблюдаемого в хлороформе, которое, однако, исчезает после УФ-облучения пленок (табл. 1). Возможно, это обусловлено конформационными изменениями структуры молекул

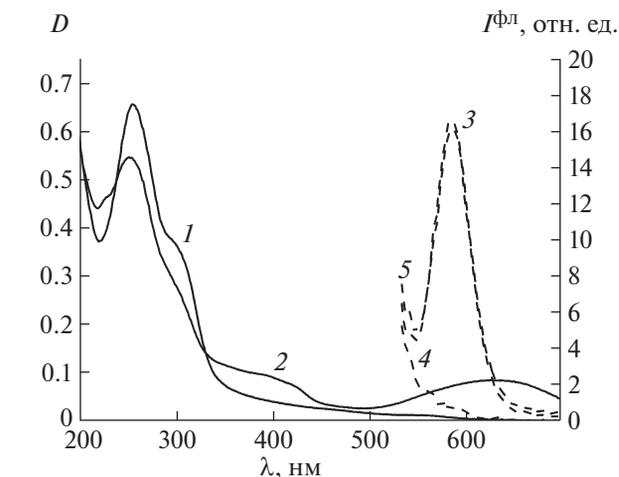


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3–5) при возбуждении светом с длиной волны 500 нм твердофазной пленки соединения 2 с КТ CdSe/ZnS до (1, 3), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 4), затем видимым светом через светофильтр ЖС-16 (5).

кул ДАЭ, возникающими в процессе фотохромных превращений, и различным взаимодействием с окружением.

В отличие от соединения 1 ДАЭ 2 не имеет функциональных групп, обеспечивающих химическое взаимодействие с КТ. Результаты исследования свойств системы на основе соединения 2 и КТ CdSe/ZnS показали, что, как и в случае растворов, содержащих наночастицы Ag [24], для нее не наблюдается спектральных сдвигов максимума полосы поглощения циклического изомера ДАЭ 2 в присутствии КТ ни в связующем ПММА, ни в твердофазной пленке (табл. 2). Однако глубина модуляции в твердофазной пленке резко возрастает (рис. 5, табл. 2).

Подобные результаты получены для системы на основе ДАЭ 3 и КТ (табл. 2, рис. 6). Однако в

Таблица 2. Спектральные характеристики ДАЭ 2 в полимерных и твердофазных слоях в отсутствие и в присутствии КТ CdSe/ZnS

Система	$\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{КТ}}^{\text{фл.макс}}$, нм
ПММА пленка с ДАЭ 2	263, 296	620	
ПММА пленка с ДАЭ 2 и КТ	263, 292 пл	620	585
Твердофазная пленка с ДАЭ 2	260, 295	625	
Твердофазная пленка с ДАЭ 2 и КТ	256, 300 пл	625	585
ПММА пленка с ДАЭ 3	266	580	
ПММА пленка с ДАЭ 3 и КТ	266	580	585
Твердофазная пленка с ДАЭ 3	315	595	
Твердофазная пленка с ДАЭ 3 и КТ	315	565	585

Примечание. Пл – плечо полосы поглощения.

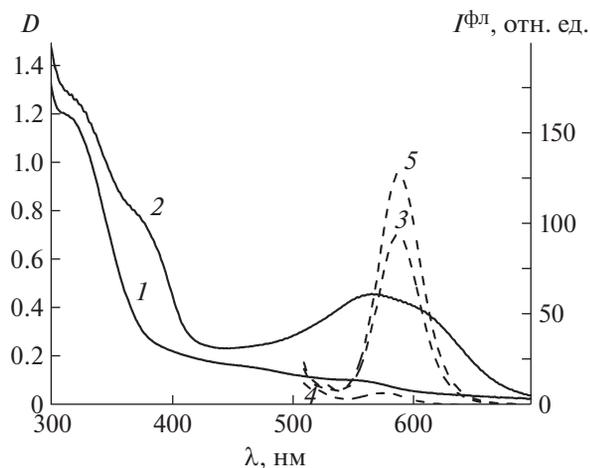


Рис. 6. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3–5) при возбуждении светом с длиной волны 500 нм твердофазной пленки, содержащей соединение 3 и КТ CdSe/ZnS, до (1, 3), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 4), затем видимым светом через светофильтр ЖС-16 (5).

отличие от ДАЭ 2 наблюдается гипсохромный сдвиг на 30 нм максимума полосы поглощения в твердофазной пленке в присутствии КТ. Для соединения 3 характерно наиболее эффективное перекрывание полос поглощения его циклического изомера и флуоресценции КТ, что обеспечивает эффективную фотоиндуцированную модуляцию флуоресценции КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате спектрального исследования абсорбционных и люминесцентных свойств фотохромных систем на основе молекул фотохромных соединений различной структуры из класса ДАЭ и КТ CdSe/ZnS показана возможность создания фотохромных флуоресцентных переключателей, обеспечивающих фотоиндуцированную неструктурную модуляцию флуоресценции как в жидкой системе, так и в твердотельном состоянии (в полимерных слоях и твердофазных пленках). Модуляция флуоресценции достигается благодаря обратимому фотоиндуцированному индуктивно-резонансному переносу энергии от КТ к циклическому изомеру ДАЭ в результате фотохромных превращений ДАЭ. Эта модуляция наблюдается при использовании фотохромных молекул как ковалентно связанных, так и физически сорбированных на поверхности КТ. Эффективность фотоиндуцированной модуляции флуоресценции КТ определяется степенью перекрывания полосы поглощения циклического изомера ДАЭ и полосы излучения КТ CdSe/ZnS.

Авторы выражают благодарность М.В. Артемьеву за предоставление квантовых точек.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-00010) в части спектрально-кинетиических и фотохимических исследований фотохромных квантовых точек и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектральных исследований фотохромных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Zou Q., Tian H. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 378.
2. Klajn R., Stoddart J.F., Grzybowski B.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 2203.
3. Hasegawa Y., Nakagawa T., Kawai T. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 2643.
4. Cusido J., Deniz E., Raymo F.M. // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. P. 2031.
5. Raymo F.M., Tomasulo M. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 7343.
6. Díaz S.A., Menendez G.O., Etchehon M.H. et al. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 2795.
7. Yildiz I., Deniz E., Raymo F.M. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1859.
8. Yildiz I., Tomasulo M., Raymo F.M. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 5577.
9. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. P. 938.
10. Binder W.H., Sachsenhofer R., Straif C.J. et al. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 2125.
11. Tomasulo M., Yildiz I., Kaanumalle S.L. et al. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 10284.
12. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 3853.
13. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. // *Aust. J. Chem.* 2006. V. 59. P. 175.
14. Jares-Erijman E., Giordano L., Spagnuolo C. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. V. 430. P. 257.
15. Zhu L.Y., Zhu M.Q., Hurst J.K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 8968.
16. Medintz L., Trammell S.A., Mattoussi H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 30.
17. Giordano L., Jovin T.M., Irie M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 7481.
18. Barachevsky V.A., Kobeleva O.I., Ayt A.O. et al. // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. P. 1805.
19. Краюшкин М.М., Личицкий Б.В., Дудинов А.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 5. С. 1023.
20. Krayushkin M.M., Barachevsky V.A., Irie M. // *Heteroatom. Chem.* 2007. V. 18. P. 557.
21. Кобелева О.И., Валова Т.М., Барачевский В.А. и др. // *Оптика и спектроскопия.* 2010. Т. 100. С. 106.
22. Barachevsky V.A., Strokach Yu.P., Valova T.M. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. V. 20. P. 1007.
23. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A. et al. // *Nano Lett.* 2001. V. 1. P. 207.
24. Irie M. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1685.